

PYROPHOSPHATE BATH FOR COPPER-TIN ALLOY PLATING

Patent number: JP10102278 ✓
Publication date: 1998-04-21 ✓
Inventor: KANEKO MITSURU
Applicant: NIPPON NEW CHROME KK ✓
Classification:
- International: C25D3/56
- european:
Application number: JP19960258426 19960930
Priority number(s): JP19960258426 19960930

Abstract of JP10102278

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cyanogen-free Cu-Sn alloy electroplating soln. fit for decoration by adding a specified brightener, a specified auxiliary brightener, a specified surface tension regulating agent, etc., to a Cu-Sn pyrophosphate plating soln. **SOLUTION:** A brightener made of a reactional product of ammonia or an amino acid deriv. such as ethylenediamine and epihalohydrin in a ratio of 1:1, an auxiliary brightener made of an aldehyde deriv. such as formaldehyde or paraformaldehyde, a surface tension regulating agent such as gelatin or gum arabic and pyridine or an N-benzylpyridinium cieriv. such as nicotinic acid are added and dissolved in a Cu-Sn alloy electroplating bath contg. copper pyrophosphate, stannous pyrophosphate, etc., as Cu and Sn ion sources to obtain the objective Cu-Sn alloy electroplating soln. not contg. cyanogen ions harmful to the human body, giving many stable color tones such as silver, gold and black and fit for decoration.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-102278

(43)公開日 平成10年(1998)4月21日

(51)Int.Cl.⁶

C 25 D 3/56

識別記号

F I

C 25 D 3/56

Z

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平8-258426

(22)出願日 平成8年(1996)9月30日

(71)出願人 000229449

日本ニュークローム株式会社

東京都板橋区赤塚新町1丁目16番3号

(72)発明者 金子 滉

東京都板橋区赤塚新町1丁目16番3号 日

本ニュークローム株式会社内

(74)代理人 弁理士 大家 邦久

(54)【発明の名称】 銅-スズ合金メッキ用ピロリン酸浴

(57)【要約】

【課題】 ニッケル代替メッキとしての装飾用銅-スズ合金メッキを工業的に行なえるノーシアン浴を提供する。

【解決手段】 銅イオン及びスズイオンを含有する銅-スズ合金メッキ用ピロリン酸浴において、添加剤としてアミン誘導体とエビハロヒドリンとの1:1反応生成物(a)と、アルデヒド誘導体(b)と、所望により表面張力調整剤(c)とを含有させる。

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 添加剤として、アミン誘導体とエビハロヒドリンとの1：1反応生成物（a）とアルデヒド誘導体（b）とを含有することを特徴とする銅-スズ合金メッキ用ピロリン酸浴。

【請求項2】 添加剤として、さらに表面張力調整剤（c）を含有する請求項1に記載の銅-スズ合金メッキ用ピロリン酸浴。

【請求項3】 さらに、N-ベンジルピリジニウム誘導体（d）を含有する請求項1または2に記載のピロリン酸浴。

【請求項4】 アミン誘導体とエビハロヒドリンとの1：1反応生成物（a）が、アンモニア、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジエチレンジアミン（ピペラジン）、n-プロビルアミン、1, 2-プロパンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、1-(2-アミノエチル)ピペラジン、3-ジエチルアミノプロビルアミン、ジメチルアミン、ヘキサメチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、トリエタノールアミン、ヘキサメチレンジアミン及びイソプロパノールアミンから選択される1種または2種以上のアミノ誘導体とエビクロロヒドリンとの1：1反応生成物である請求項1に記載のピロリン酸浴。

【請求項5】 アルデヒド誘導体（b）が、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒドまたはメタホルムアルデヒドである請求項1に記載のピロリン酸浴。

【請求項6】 表面張力調整剤（c）が、ゼラチン、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールまたはアセチレングリコールである請求項2に記載のピロリン酸浴。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はシアンイオンを配合せずに装飾用の用途に適した銅-スズ合金をメッキできる銅-スズ合金メッキ用ピロリン酸浴に関する。

【0002】

【従来技術とその課題】装飾用メッキとしては、従来ニッケルメッキが広く使用されている。しかし、ニッケルメッキには装飾品着用者の皮膚にかぶれや炎症を起こすニッケルアレルギーの問題があるため、これに代るものとして近年銅-スズ合金（青銅）メッキが見直されている。銅-スズ合金メッキは平滑性及び耐食性を有し、光沢またはつや消しメッキは24K金メッキに似た色調をもち、適度なカタサもあり、模造24K金メッキ仕上げなどとして装飾品に利用されている。

【0003】工業的に銅-スズ合金メッキを行なうメッキ浴の殆どはシアースズ酸浴、ピロリン酸スズ-シアソ化銅浴などシアンイオンを含有するメッキ浴を使用するものであり、排水処理規制が厳しいため処理にコストがかかり、また安全な環境で作業するという見地からも

問題がある。したがって、シアンイオンを配合しない（以下、ノーシアンという。）銅-スズ合金メッキ浴が求められている。

【0004】銅-スズ合金メッキ用のノーシアン浴としては、従来よりピロリン酸浴が知られている。ピロリン酸メッキは、ピロリン酸銅及びピロリン酸スズと錯化剤（例えば、ピロリン酸アルカリ金属塩）及び他の添加物を含有してなる浴を使用し通電して行なわれるが、ピロリン酸浴に適した適当な光沢剤がないため、得られるメッキには銀白色状の光沢がなく、色調も安定せず、装飾用としては充分満足できるものではない。またこの銅-スズ合金メッキ用ピロリン酸メッキ浴は最適電流密度範囲が狭く、メッキ層が海綿状に析出しがちであり、工業的規模で利用可能なノーシアン浴は実用化されていない。従って、本発明の目的は、ニッケル代替メッキとしての装飾用銅-スズ合金メッキを工業的に行なえるノーシアンピロリン酸浴を提供することにある。

【0005】

【課題の解決手段】本発明者らは、ピロリン酸浴による銅-スズ合金メッキについて鋭意検討した結果、添加剤としてアミン誘導体とエビハロヒドリンとの1：1反応生成物と、アルデヒド誘導体と、所望により表面張力調整剤とを使用することにより、前記の目的が達成されること、また浴中における銅イオンとスズイオンの濃度割合を調整することにより、容易に析出皮膜の色調を銀白色から赤銅色に変化させることができ、その色調及び皮膜は安定し、光沢ある美麗なものとなることを確認し、本発明を完成した。

【0006】すなわち、本発明は以下の銅-スズ合金メッキ用ピロリン酸浴を提供するものである。

(1) 添加剤として、アミン誘導体とエビハロヒドリンとの1：1反応生成物（a）とアルデヒド誘導体（b）とを含有することを特徴とする銅-スズ合金メッキ用ピロリン酸浴ピロリン酸浴。

(2) 添加剤として、さらに表面張力調整剤（c）を含有する前記1に記載の銅-スズ合金メッキ用ピロリン酸浴ピロリン酸浴。

(3) さらに、N-ベンジルピリジニウム誘導体（d）を含有する前記1または2に記載のピロリン酸浴。

(4) アミン誘導体とエビハロヒドリンとの1：1反応生成物（a）が、アンモニア、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジエチレンジアミン（ピペラジン）、n-プロビルアミン、1, 2-プロパンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、1-(2-アミノエチル)ピペラジン、3-ジエチルアミノプロビルアミン、ジメチルアミン、ヘキサメチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、トリエタノールアミン、ヘキサメチレンジアミン及びイソプロパノールアミンから選択される1種または2種以上のアミノ誘導体とエビクロロヒドリンとの1：1反応生成物である前記1に記載のピロリ

ン酸浴。

(5) アルデヒド誘導体 (b) が、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒドまたはメタホルムアルデヒドである前記1に記載のピロリン酸浴。

(6) 表面張力調整剤 (c) が、ゼラチン、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールまたはアセチレングリコールである前記2に記載のピロリン酸浴。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のピロリン酸浴は、従来知られている銅-スズ合金メッキ用ピロリン酸浴の基本浴組成に、添加剤として前記成分 (a)、成分 (b) 及び所望により成分 (c) を配合してなる。

【0008】ピロリン酸浴の基本組成は、銅イオン及びスズイオンと、水溶性錯塩を形成するためのピロリン酸アルカリ金属塩（カリウム塩、ナトリウム塩）とを含有するものである。銅イオン源としてはピロリン酸銅が好ましく利用でき、またスズイオン源としてはピロリン酸第1スズ、塩化第1スズ、硫酸第1スズなどが挙げら

れ、ピロリン酸第1スズが好ましい。

【0009】銅イオンの配合量は、ピロリン酸銅として2~80g/L、好ましくは8~72g/Lであり、スズイオンの配合量はピロリン酸第1スズとして2~60g/L、好ましくは18~45g/Lである。ピロリン酸第1スズ及びピロリン酸銅の濃度が上記範囲を外れると、析出合金の組成が変動し、色調をコントロールできなくなる。

【0010】ピロリン酸アルカリ金属塩は、「Sn+Cu」に対する「P₂O₇」の割合（p比という。）が4~12、好ましくは4.5~11.5となるように配合する。具体的な量としてはピロリン酸カリウムとして50~500g/L、好ましくは150~450g/L程度である。p比が上記範囲より小さいと（ピロリン酸アルカリ金属塩の量が少ないと）、銅やスズと不溶性錯塩を形成し正常なメッキが得られなくなる。またp比が上記範囲を超えると（ピロリン酸アルカリ金属塩の量が多いと）、電流効率が低下し実用的ではない。ピロリン酸浴の基本組成を以下に示す。

【0011】

成 分	範 围 (好適範囲)
ピロリン酸第1スズ	2~60 (18~45) g/L
スズイオンとして	1.2~34.6 (10.4~25.9) g/L
ピロリン酸銅	2~80 (8~72) g/L
銅イオンとして	0.7~28.6 (2.9~25.8) g/L
ピロリン酸カリウム	50~500 (150~450) g/L
p比	4~12 (4.5 ~11.5)

【0012】本発明のピロリン酸浴は上記の基本組成に添加剤 (a)、(b)、及び所望により (c) を配合する。使用する添加剤の内、添加剤 (a)（アミン誘導体とエビハロヒドリンとの1：1反応生成物）は光沢剤としての役割を果たす。アミン誘導体としては、例えばアンモニア、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジエチレンジアミン（ビペラジン）、n-プロピルアミン、1, 2-プロパンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、1-(2-アミノエチル)ビペラジン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミン、ヘキサメチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、トリエタノールアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソプロパノールアミンなどが挙げられ、エビハロヒドリンとしては例えはエピクロロヒドリンが挙げられる。これらは、単独で使用してもよいし、また2種以上を同時に使用してもよい。好ましいアミン誘導体とエビハロヒドリンとの1：1反応生成物としては、ジエチレンジアミン（ビペラジン）あるいは1-(2-アミノエチル)ビペラジンとエビクロロヒドリンとの反応生成物である。

【0013】このような反応生成物はアミン誘導体の水溶液にエビハロヒドリンの等モル量を添加し、攪拌することにより得られる。この反応は発熱反応であり、液温

が高くなり過ぎないようにエビハロヒドリンを複数回に分けて添加する。得られた反応液は溶媒等を除去し精製することもできるが、反応液自体を浴に添加して用いてもよい。

【0014】添加剤 (a) の添加量は0.13~1.5g/リットル、好ましくは0.35~0.72g/リットルである。成分 (a) の量が少ないと海綿状に析出し易くなり、また多すぎるとつきまわり不良が発生する。

【0015】添加剤 (b)（アルデヒド誘導体）は、光沢補助剤として使用される。具体的にはホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、メタホルムアルデヒドなどが挙げられ、パラホルムアルデヒドが好ましい。添加剤 (b) の添加量は0.1~1g/リットル、好ましくは0.4~0.6g/リットルである。成分 (b) の量が少ないと光沢が不均一となり、また多すぎるとメッキ皮膜に割れが発生する。

【0016】本発明では、上記添加剤 (a) 及び (b) を添加することにより光沢のある美麗なメッキを得ることできるが、さらに添加剤 (c)（表面張力処理剤）を用いることにより、メッキのガス離れが良好となり、耐久性や耐食性が向上する。表面張力処理剤 (c) としては各種の高分子質、コロイド質類が使用でき、例えゼ

ラチン、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アセチレングリコールが挙げられる。中でもアセチレングリコールが好ましい。

【0017】本発明のピロリン酸浴によるメッキ皮膜の色調は、浴中のスズイオンと銅イオンの組成比率を変えることにより、銀白色、黄金色、赤銅色の光沢ある色調に調整することができる。すなわち、スズと銅の浴組成イオン濃度比を $Sn : Cu = 3 \sim 5 : 1$ とすると、メッキ皮膜の合金組成比はスズが 50% を超えるものとなって、色調は銀白色となる。銅の割合を増やし浴組成イオン濃度比を $Sn : Cu = 2 : 1$ 程度にすると、メッキ皮膜の合金組成比はスズが 50% 程度となり、色調は黄金色となる。さらに銅の割合を増やし浴組成イオン濃度比を $Sn : Cu = 1 : 1$ 程度にすると、メッキ皮膜の合金組成比はスズが 20% 程度となり、色調は赤銅色となる。

【0018】また、添加剤として N-ベンジルピリジニウム誘導体 (d) を使用することにより色調を光沢のある淡黒色に調整することができる。ここで、N-ベンジルピリジニウム誘導体とは、ピリジン、ピコリン、ニコチン酸などピリジン誘導体と塩化ベンジルとの 1 : 1 反応生成物である。添加剤 (d) を配合する場合、その配合量は 0.1~0.2 g / リットル程度が好ましい。その他、本発明のメッキ浴は、本発明の特徴を損なわない範囲内で通常メッキの分野で用いられている各種の薬品が使用される。

【0019】本発明によるメッキ浴では、pH を弱アルカリ性域の 7~10、好ましくは 8~9 の範囲に調整する。pH が 7 未満だとピロリン酸塩がオルソリン酸塩に変化して均一電着性を低下させるなどの悪影響を与え、また得られるメッキは表面の粗いものとなり、正常なメッキとはならない。pH が 10 を超えると電流密度範囲が狭くなり、均一電着性、電流効率が低下する。

【0020】メッキは上記ピロリン酸浴を用いて、電気メッキにより行なわれる。メッキ浴の浴温は 40~80 °C、好ましくは 45~55 °C である。浴温が 80 °C を超えるとピロリン酸塩がオルソリン酸塩に変化し上記同様正常なメッキが得られず、40 °C 未満では電流効率が低下する。また、電流密度としては 0.3~10 A/d

m^2 、好ましくは 0.5~6 A/d m^2 程度である。メッキはバーレルメッキなど従来公知のメッキ法により行なうことができる。

【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により説明するが、本発明は下記の例に限定されるものではない。なお、添加剤として下記に示すものを使用した。

(a) 光沢剤 (アミン誘導体とエピクロロヒドリンとの 1 : 1 反応生成物)

温度計、蛇管冷却器及び攪拌機をセットした密閉式容器に水 300 ml とピペラジン 1 mol (86 g) を投入し、攪拌溶解して液温を 40 °C にした。攪拌状態でエピクロロヒドリン 1 mol (92 g) を 10 回に分けて投入した。この際、反応熱で液温が上昇したが上限を 80 °C としてエピクロロヒドリンの投入間隔を調節した。エピクロロヒドリンの全量投入後、液温を 80 °C に保ち 1 時間攪拌を続けた。その後、室温まで自然冷却し、全量を 1 L に調整した。

(b) 光沢補助剤 (アルデヒド誘導体) : パラホルムアルデヒド。

(c) 表面張力処理剤 : アセチレングリコール (商品名 : Surfynol 465 日信化学工業社製)。

(d) N-ベンジルピリジニウム誘導体 : 温度計、蛇管冷却器及び攪拌機をセットした密閉式容器に水 300 ml を入れ、水酸化ナトリウム 1.5 mol (60 g) を溶解し、更にニコチン酸 1 mol (123 g) を溶解した。液温を 50 °C に保ち塩化ベンジル 1 mol (126 g) を 10 回に分けて投入した。この際、反応熱で液温が上昇したが 80 °C を超えないように塩化ベンジルの投入間隔を調節した。塩化ベンジルの全量投入後、液温を 80 °C に保ち 1 時間攪拌を続けた。その後、室温まで自然冷却し、全量を 1 L に調整し、1 M N-ベンジルニコチニウム塩酸塩水溶液を得た。

【0022】実施例 1

下記に示すメッキ浴を 1.5 リットル建浴し、通常の方法でアルカリ脱脂、水洗、酸洗浄、水洗の前処理をした真鍮製ボタン 30 個 ($3 dm^2$) について、ミニバーレル中、浴温 50 ± 5 °C、電流密度 0.5 A/d m^2 の条件下、15~20 分間通電しメッキを行なった。

【0023】

ピロリン酸第 1 スズ ($Sn_2 P_2 O_7$)	23 g/L
ピロリン酸銅 ($Cu_2 P_2 O_7$)	7.5 g/L
ピロリン酸カリウム ($K_4 P_2 O_7$)	160 g/L
(a) 光沢剤	2 ml/L
(b) 光沢補助剤 (パラホルムアルデヒド)	0.5~1.0 g/L
(c) 表面張力処理剤 (アセチレングリコール)	0.04 g/L
pH	6.18
pH	8.17

得られたメッキ層は光沢のある銀白色の美麗な皮膜であ

った。メッキ層の合金組成を化学分析したところ、重量

BEST AVAILABLE COPY

比でCu/Sn = 46/54であった。

【0024】実施例2

以下のメッキ浴及び条件で実施例1と同様にメッキ処理を行なった。

ピロリン酸第1スズ (Sn ₂ P ₂ O ₇)	18 g/L
ピロリン酸銅 (Cu ₂ P ₂ O ₇)	30 g/L
ピロリン酸カリウム (K ₄ P ₂ O ₇)	250 g/L
(a) 光沢剤	4 ml/L
(b) 光沢補助剤 (バラホルムアルデヒド)	0.5~1.0 g/L
(c) 表面張力処理剤 (アセチレングリコール)	0.04 g/L
p比	7.52
pH	8.10

得られたメッキ層は光沢のある赤銅色の美しい皮膜であった。メッキ層の合金組成を化学分析したところ、重量比でCu/Sn = 77/23であった。

【0025】実施例3

以下のメッキ浴及び条件で実施例1と同様にメッキ処理を行なった。

ピロリン酸第1スズ (Sn ₂ P ₂ O ₇)	18 g/L
ピロリン酸銅 (Cu ₂ P ₂ O ₇)	15 g/L
ピロリン酸カリウム (K ₄ P ₂ O ₇)	200 g/L
(a) 光沢剤	4 ml/L
(b) 光沢補助剤 (バラホルムアルデヒド)	0.5~1.0 g/L
(c) 表面張力処理剤 (アセチレングリコール)	0.04 g/L
p比	7.76
pH	8.11

得られたメッキ層は光沢のある黄金色の美しい皮膜であった。メッキ層の合金組成を化学分析したところ、重量比でCu/Sn = 51/49であった。

【0026】実施例4

以下のメッキ浴及び条件で実施例1と同様にメッキ処理を行なった。

ピロリン酸第1スズ (Sn ₂ P ₂ O ₇)	23 g/L
ピロリン酸銅 (Cu ₂ P ₂ O ₇)	7.5 g/L
ピロリン酸カリウム (K ₄ P ₂ O ₇)	160 g/L
(a) 光沢剤	4 ml/L
(b) 光沢補助剤 (バラホルムアルデヒド)	0.5~1.0 g/L
(c) 表面張力処理剤 (アセチレングリコール)	0.04 g/L
(d) N-ベンジルニコチニウム塩酸塩	1~2 ml/L
p比	6.18
pH	8.10

得られたメッキ層（析出物）は光沢のある淡黒色の美しい皮膜であった。メッキ層の合金組成を化学分析したところ、重量比でCu/Sn = 41/59であった。

【0027】

【発明の効果】本発明は、工業的に銅-スズ合金メッキが行なえるノーシアン銅-スズ合金メッキ用ピロリン酸

浴を提供したものである。本発明によれば、浴中の銅及びスズの浴組成を変更することによって、さらには特殊な添加剤を使用することにより銀白色、黄金色、赤銅色、さらには黒色まで安定した多くの色調の皮膜が得られる。また本発明のピロリン酸浴ではシアンを使用しないため排水処理や環境上の問題がない。